



## Dielektrisk spektroskopi i aktion som nyttigt polymeranalyseværktøj

Daugaard, Anders Egede; Skov, Anne Ladegaard; Bøgelund, Jesper Poder

*Published in:*  
Dansk Kemi

*Publication date:*  
2013

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Daugaard, A. E., Skov, A. L., & Bøgelund, J. P. (2013). Dielektrisk spektroskopi i aktion som nyttigt polymeranalyseværktøj. *Dansk Kemi*, 94(6-7), 20-21.

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



# Dielektrisk spektroskopi i aktion som nyttigt polymeranalyseværktøj

Dielektrisk spektroskopi er blevet langt mere tilgængeligt som karakteriseringsværktøj både offline og direkte tilsluttet forskelligt produktionsudstyr. Her gives en række eksempler på anvendelser, hvor ellers svært tilgængelig information er blevet langt nemmere at opnå vha. dielektrisk spektroskopi.

Af Anders Egede Daugaard<sup>1</sup>, Anne Ladegaard Skov<sup>1</sup>,  
Jesper Poder Bøgelund<sup>2</sup>

<sup>1</sup>DTU, Institut for Kemiteknik, <sup>2</sup>Teknologisk Institut.

Ved fremstillingen af polymerkompositter indeholdende et fyldstof og en matrice er det vigtigt, at fyldstoffet fordeles effektivt. Kun på denne måde opnås den bedst mulige effekt af et givent fyldstof. Ofte vil dårlig fordeling af fyldstoffet resultere i en forringelse af de oprindelige egenskaber af polymeren. Dispergeringen af fyldstoffet afhænger af matricen såvel som fyldstoffet, og det er derfor interessant at kunne bestemme, hvorvidt en given opblandingsmetode er mere effektiv end en anden.

## Dispergering af ekspanderet grafit i silikonegummi

I dette eksempel fremstilles en silikone-elastomerkomposit fyldt med ekspanderet grafit (EG) ved tre forskellige opblandingsmetoder. Dispergeringen af den ekspanderede grafit i elastomeren er yderst vigtig, da sammenklumpning af grafit forringer både silikonens elektrisk isolerende egenskaber og dens mekaniske egenskaber. Der blev benyttet tre forskellige opblandingsprocedurer:

- 1) Mekanisk opblanding.
- 2) Speed-mixing.
- 3) Ultralydsbehandling kombineret med speed-mixing.

De tre metoder forventes at give forskellig dispergering af fyldstofferne. Både speed-mixing og ultralydsbehandling er velkendte metoder til fordeling af nanopartikler i polymersystemer. Ultralyd er normalt mest effektivt, hvor matricen er en opløsning, der ikke er for viskøs, hvorimod speed-mixing er udviklet specifikt til fordeling af nanomaterialer i højviskøse materialer som silikone.

Efter opblanding er de fremstillede blandinger krydsbundet til faste film, der er undersøgt ved dielektrisk spektroskopi, som illustreret i figur 1, side 20.

Af figur 1 ses den dielektriske permittivitet for de forskellige blandinger ved 100 Hz. Det fremgår tydeligt, at den dielektriske permittivitet af film fra de tre blandingsprocedurer er identisk ved lave koncentrationer af EG. Ved mere end 2% EG

i matricen er der klar forskel på de tre blandingsprocedurer, og det ses, at permittiviteten for den mekaniske blanding ikke stiger i samme takt med koncentrationen som for de to andre blandingsprocedurer. Stigningen i permittiviteten er relateret til ►

## Ampliqon

Bioreagents & PCR Enzymes

### Danske enzymer til dansk bio-tek

Ampliqon A/S er dansk producent af DNA polymeraser og reagenser.

Ampliqon tilbyder kvalitets enzymer og bufferløsninger til bl.a. PCR, qPCR og high fidelity PCR.

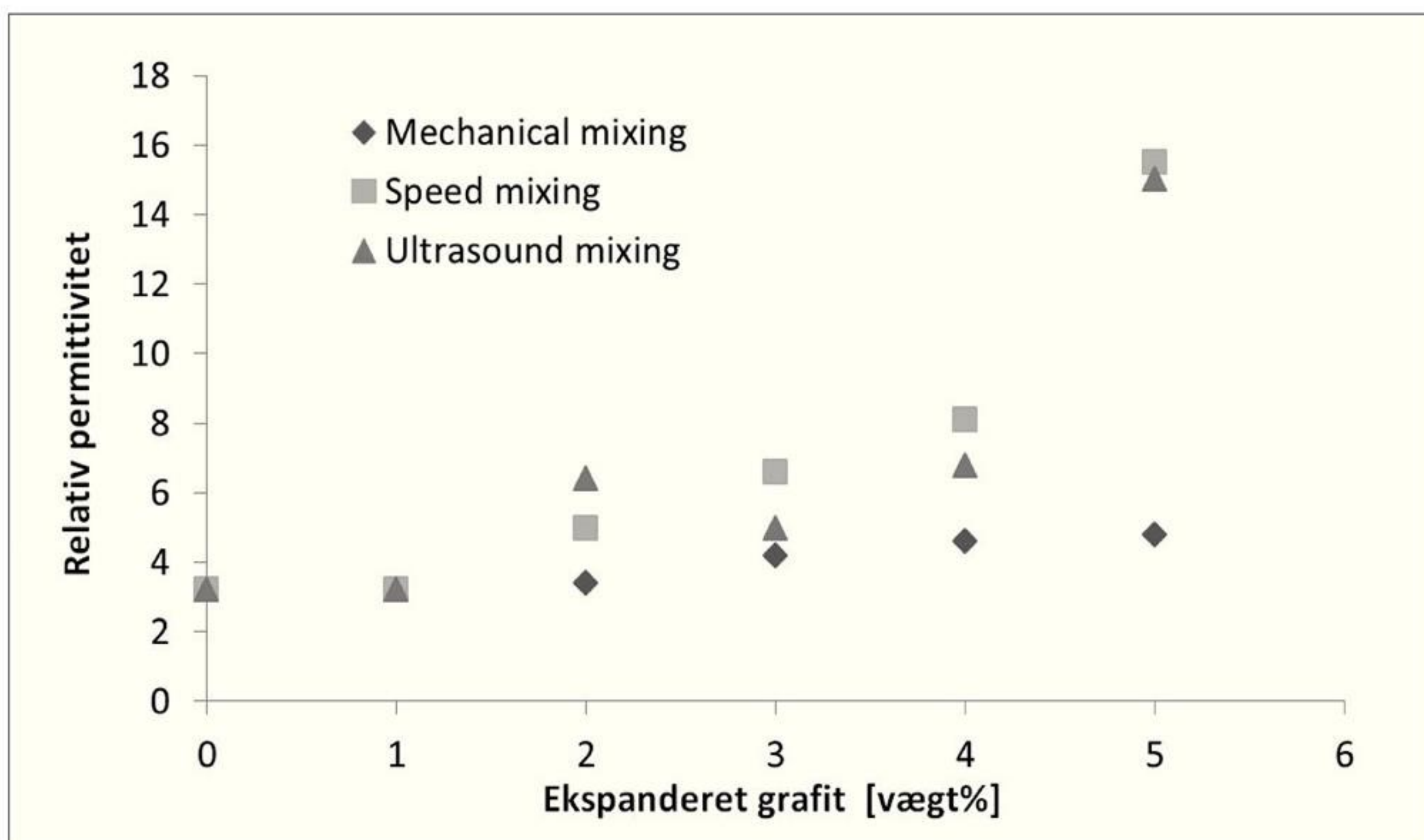
Kvalificerede og engagerede medarbejdere står klar til at yde hjælp med problemløsning og udarbejdelse af brugertilpassede enzym-mix.

Som dansk producent kan Ampliqon tilbyde danske kunder høj kvalitet og kort leveringstid til attraktive priser.



Ampliqon A/S • Stenhuggervej 22 • DK-5230 Odense M • Danmark  
www.ampliqon.com • Mail: sra@ampliqon.com  
Phone: +45 70201169 • Mobile: +45 61276075





Figur 1. Relativ permittivitet ved 100 Hz for prøver indeholdende en stigende mængde ekspanderet grafit (EG), der er fremstillet ved de tre forskellige opblandningsmetoder.

det realiserede overfladeareal af nanopartiklerne. Ved effektiv fordeling vil der opnås et større overfladeareal og dermed også en større grænseflade imellem elastomeren og fyldstoffet. Polarisationen af denne grænseflade er direkte sammenhængende med kapacitansen af materialet og dermed også til permittiviteten. Dermed kan man sige, at den mekaniske opblanding er dårligere end de to andre metoder, der anvender speed-mixeren.

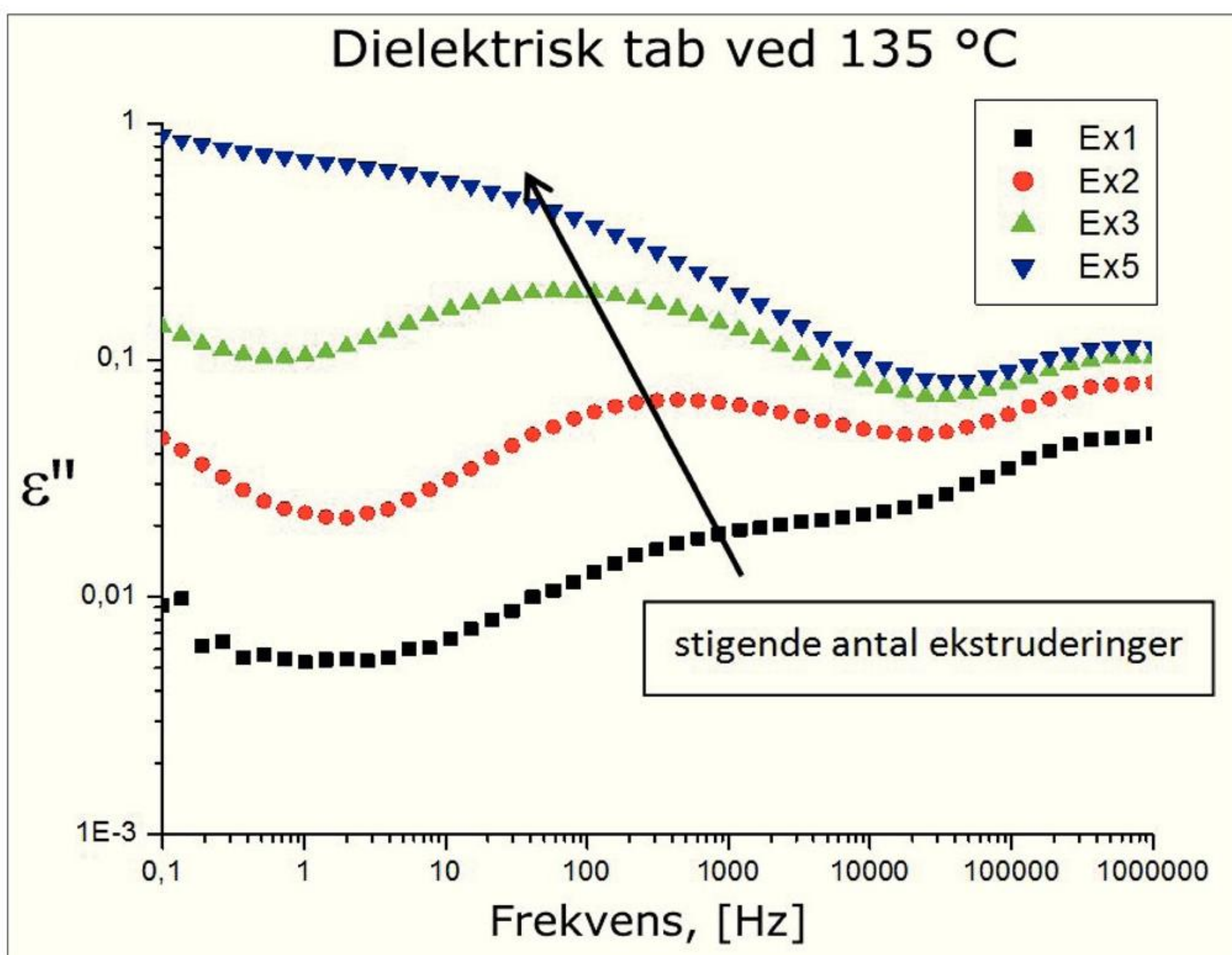
For at understøtte ovenstående målinger er de reologiske egenskaber af filmene også undersøgt, og de bekræfter tendensen [1].

efter hvert gennemløb. Materialeprøverne blev analyseret ved dielektrisk spektroskopi som vist i figur 2.

Ændringer i kompositens dielektriske egenskaber ses i flere af de målte materialeparametre i figur 2, herunder ved imaginærdelen af den komplekse permittivitet; det dielektriske tab  $\epsilon''$ , som er et mål for, hvor meget energi det elektriske felt afsætter i materialet. Det fremgår af figur 2, hvordan den lavfrekvente relaksationstop i spektret forskydes mod lavere frekvenser som følge af den forøgede opholdstid i ekstruderen. En anden relaksationstop, som lige netop er synlig i den højfrekvente del

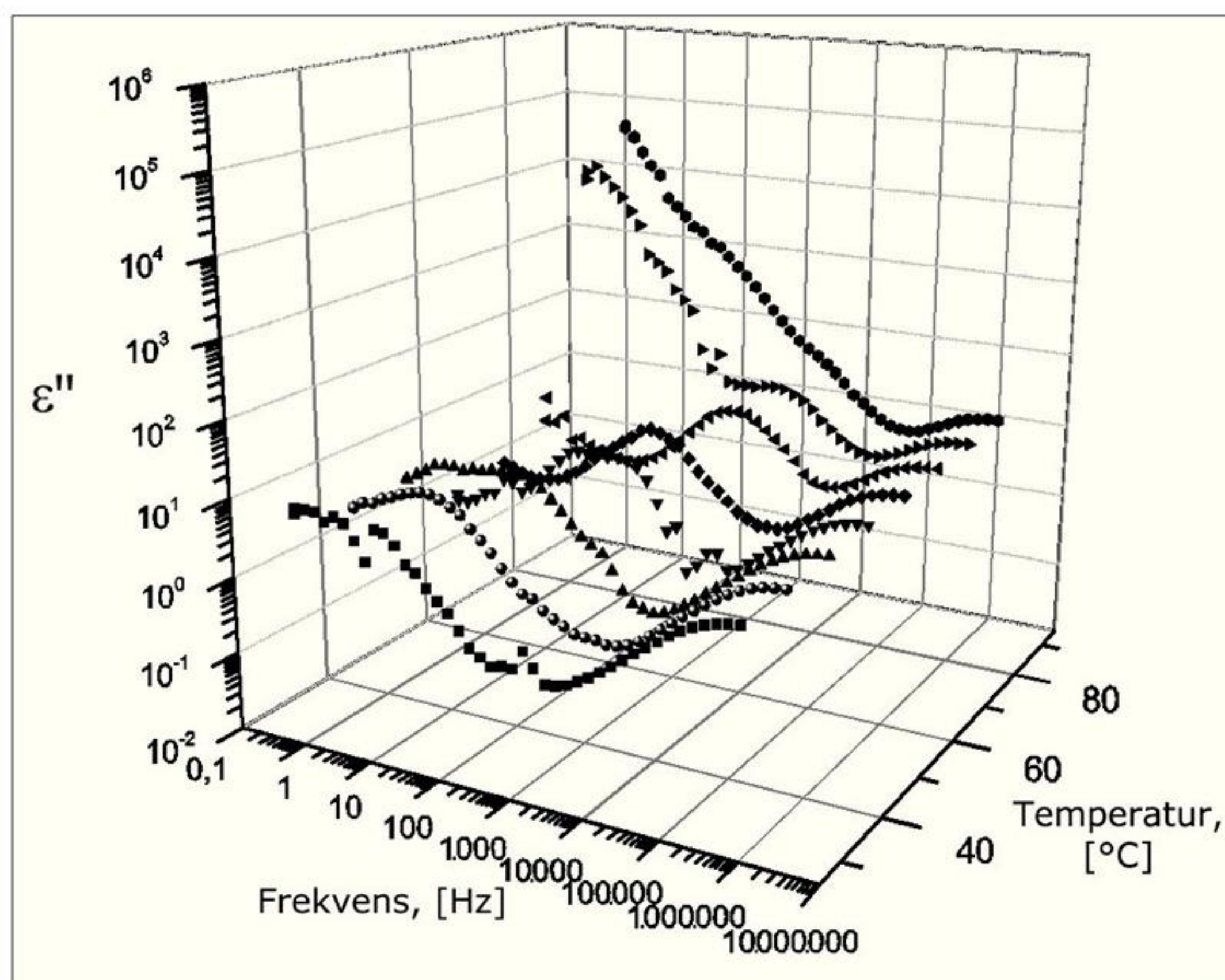
af spektret, viser ingen afhængighed af processeringen. Som det ses af figur 2, er der en klar ændring i det dielektriske spektrum ved øget opholdstid i ekstruderen. Da indholdet af ler i kompositionen er uændret mellem de forskellige prøver, er ændringerne udelukkende et resultat af forbedret dispergering af nanoleraagglomeraterne i polypropylenmatricen. Grænsefladen mellem nanopartiklerne og plasten fungerer i princippet som en lille kapacitor, der op- og aflades af det elektriske felt. Jo større denne grænseflade er, jo større kapacitans vil materialet som helhed have, og jo større bliver tidskonstanten for op- og afladningsprocessen. En større tidskonstant svarer til en lavere frekvens, hvorved forøgelse af grænsefladen fører til en forskydning af resonanstoppen mod lavere frekvens. Da der ikke tilsættes yderligere nanoler mellem ekstruderingsringerne, kan den forøgede grænseflade kun skabes ved neddeling og dermed dispergering af nanoleren.

Gennem omfattende reologiske analyser af prøverne kunne det udledes, at polymeren først ved opholdstider over 90 sekunder begyndte at vise svage tegn på termomekanisk



Figur 2. Det dielektriske tab  $\epsilon''$  – som funktion af frekvensen for materialet indeholdende nanoler. Hver ekstrudering svarer til 30 sekunders opholdstid, og for hver forøgelse af opholdstiden ses en forskydning af den brede lavfrekvente top i spektret.





Figur 3. Dielektrisk tab –  $\epsilon''$  – som funktion af temperatur og frekvens for en polypropylenkomposit indeholdende poly(stearyl acrylat)modificerede multivæggede kulstof nanorør.

nedbrydning. Understøttet af optiske mikroskopianalyser og røntgenspredningsanalyser kunne det vises, at de successive ekstruderinger medførte en forbedret dispergering af nanolpartiklerne i polymeren [2].

### Analysen af polymerer – termiske effekter

Da mobiliteten i plastmaterialer som nævnt afhænger meget af temperaturen, er det også muligt at anvende dielektrisk spektroskopi til at undersøge glasovergange eller smeltepunkter for polymerer. I dette eksempel undersøges en polypropylenkomposit, der indeholder multivæggede kulstof-nanorør (MWCNT), med en overflademodificering bestående af poly(stearyl acrylat). Overflademodificering har til formål at fremme kompatibilitet mellem fyldstoffet og PP-matricen. Poly(stearyl acrylat) på overfladen af kulstof-nanorørene er en semikrystallinsk polymer, der forventes at have et smeltepunkt omkring 35°C. Dielektrisk spektroskopi er derfor anvendt til undersøgelse af tilstedeværelsen af polymeren, som vist i figur 3.

Som det fremgår af figur 3, er der en tydelig temperaturafhængig relaxsation i systemet. Relaxsationen skyldes dipolerne i den poly(stearyl acrylat) modificering, der sidder på nanorørenes overflade. PP-matricen er apolær og vil derfor ikke give nogle signaler i det dielektriske spektrum. Metodens sensitivitet er imponerende stor, da den polymer, der detekteres her, udelukkende udgør 0,15 vægtprocent af kompositens totale masse. Til sammenligning vil man normalt anvende differentiell skanningskalorimetri til bestemmelse af polymerers termiske egenskaber og ved denne teknik var det end ikke muligt at detektere antydningen af et smeltepunkt for systemet [3].

### Perspektiv

Måling af et produkts elektriske egenskaber er forholdsvis enkel. Det nødvendige udstyr er relativt simpelt og består primært af elektronik, hvorfor det kan tilvirkes relativt billigt til dedikerede applikationer. Selve målingen er hurtig nok til, at teknikken er egnet til onlinemålinger på processer i bl.a. komposit-/plastindustrien, men i den videnskabelige litteratur findes mange eksempler på anvendelse af teknikken i andre industrier, bl.a. til fødevarer- og lægemiddelproduktion.

Som eksempel kan nævnes en metode publiceret af forskere fra Barcelonas Autonome Universitet (UAB) baseret på dielektrisk spektroskopi til måling af koncentrationen af immobiliserede dyrecellekulturer. Forskerholdet har udviklet en fire-elektrodeteknik, som sikrer korrekt måling af cellekoncentrationen uden påvirkning af fejlkilder, der typisk giver anledning til fejlmålinger i traditionelle to-elektrode-set-ups. Ud fra onlinemålinger af cellekulturerens koncentration sammenholdt med traditionelle metabolitmålinger kan forskerne opnå vigtig viden om cellernes optimale vækst i alle vækstfaser. Teknikken repræsenterer et vigtigt nyt værktøj i arbejdet med fastsiddende cellekulturer såsom stamceller, hvor traditionelle teknikker fra cellekulturer i suspension ikke kan anvendes [4].

Det Polytekniske Universitet i Valencia (UPV) giver endnu et eksempel på anvendelse. Her har forskere demonstreret, hvordan dielektrisk spektroskopi kan anvendes til at overvåge og måle kvaliteten af svinekød under modningen. Ved forholdsvis enkle målinger af kødets permittivitet ved to udvalgte frekvenser på tværs af kødets fiberretning kan et indeks opstilles, som

ændrer sig under modningen alt efter kødets kvalitet. Med det samme udstyr demonstrerer forskerne, at man ud fra en måling af ledningsevnen gennem kødet ligeledes kan få en online monitorering af nedbrydningen af cellemembraner i kødet, hvilket også er en del af modningsprocessen [5].

### Opsummering

Dielektrisk spektroskopi kan altså anvendes til

- at kaste lys over dynamiske fysiske og kemiske processer i materialer, herunder hærdeaktioner i polymerer og kompositmaterialer.
- at give informationer om mikrostrukturen i f.eks. materialer og fødevarer og dermed korreleres til bl.a. fødevarers sundhedsegenskaber, materialers mekaniske egenskaber etc.
- procesovervågning og -kontrol i cellekulturer, som er en voksende produktionsform indenfor f.eks. fødevarer, lægemidler og stamceller.

### E-mail

Anders Egede Dagaard: [adt@kt.dtu.dk](mailto:adt@kt.dtu.dk)

Jesper Pøder Bøgelund: [jpb@teknologisk.dk](mailto:jpb@teknologisk.dk)

### Referenceliste

1. A.E. Dagaard, S.S. Hassouneh, M. Kostrzewska, A.G. Bejenariu, A.L. Skov; High dielectric permittivity elastomers from well-dispersed expanded graphite in low concentrations; Proceedings of Spie 2013.
2. J.Bøgelund, R.Klitkou, J.de C.Christiansen Effect of Multiple Extrusions of Polypropylene/Clay Nanocomposites Investigated by Dielectric Relaxation Spectroscopy, under forberedelse
3. A.E. Dagaard, K. Jankova, S. Hvilsted; Lauryl and Stearyl Acrylate Functional Multi Walled Carbon Nanotubes for Polypropylene Composites, under forberedelse.
4. E. Sarró, M. Leci-na, A. Fontova, C. Solà, F. Gòdia, J.J. Cairó, R. Bragós, Biosensors and Bioelectronics 31 (2012) 257–263.
5. M. Castro-Giráldez, P. Botella, F. Toldrá, P. Fito, Innovative Food Science and Emerging Technologies 11 (2010) 376–386

[www.retsch.dk](http://www.retsch.dk)  
[birte@skanlab.com](mailto:birte@skanlab.com)